

- 1 -

Composition contenant une polyoléfine non fonctionnalisée et une polyoléfine greffée, et article fabriqué en mettant en oeuvre une telle composition

La présente invention concerne une composition polymérique contenant une polyoléfine non fonctionnalisée et une polyoléfine greffée, et un article
5 fabriqué en mettant en oeuvre une telle composition.

Depuis plusieurs décades, on a revêtu divers substrats (notamment des feuilles de papier, des feuilles ou des plaques métalliques, des surfaces ou des fibres textiles, des fibres organiques ou inorganiques, des produits alimentaires), afin de les préserver et de les protéger, de substances telles que des paraffines,
10 des mélanges de paraffines et de copolymères éthylène-acétate de vinyle.

Nombre de substrats anciennement revêtus de paraffines et de copolymères éthylène-acétate de vinyle ont été remplacés par des substrats revêtus en polyoléfine non modifiée, notamment en polyéthylène ou en polypropylène non modifié, parce que ces derniers ont en général une meilleure
15 transparence, une résistance supérieure à la rupture et une plus grande rigidité. Ces derniers posent toutefois encore de nombreux problèmes, en particulier le revêtement de polyoléfine non modifiée adhère habituellement de façon médiocre sur le substrat lui-même.

On a déjà proposé, afin d'améliorer l'adhérence de la polyoléfine sur le
20 substrat, de modifier celle-ci chimiquement par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides. De la sorte, on a habituellement obtenu une amélioration sensible de l'adhérence. Toutefois, cette amélioration reste généralement à un niveau inférieur à celui souhaité, et, en outre, cette solution technique est beaucoup plus coûteuse.

On a également déjà proposé, dans le but d'améliorer notamment l'adhérence sur support métallique de polymères thermoplastiques (en particulier de polymères vinyliques), de remplacer les polymères thermoplastiques par des mélanges comprenant de 20 à 60 % d'un élastomère copolymère éthylène-propylène (EPR, EPDM) et de 40 à 80 % d'un ionomère copolymère de
25 l'éthylène et d'un acide carboxylique neutralisé en tout ou en partie par des ions métalliques (brevet US 4,371,583, au nom de Schulman, Inc.). La teneur en unités récurrentes dérivées d'acide carboxylique dans l'ionomère est très importante : dans le cas de ionomère au zinc Surlyn® -qui est utilisé dans les
30

- 2 -

exemples du brevet US 4,371,583- , elle atteint environ 10%. Nonobstant, tout comme les compositions précédentes, les compositions élastomères-ionomères envisagées dans le brevet US 4,371,583 présentent généralement une adhérence moins bonne que souhaitée, sont très coûteuses et accusent d'autres faiblesses, en particulier, une rigidité insuffisante.

On a enfin proposé de remplacer la polyoléfine non modifiée par un mélange de la polyoléfine non modifiée et d'une polyoléfine sur laquelle des groupes acides et/ou anhydrides ont été greffés. Ainsi, le brevet US 3,856,889 (Eastman Kodak Co.) décrit des mélanges de polyéthylène non modifié et d'une polyalphaoléfine (en particulier de polypropylène) greffée avec des groupes acides ou anhydrides qui ont une adhérence améliorée sur substrat par rapport au polyéthylène non modifié. Certes, cette solution pourrait résoudre le problème de coût évoqué précédemment, mais l'amélioration de l'adhérence reste généralement insuffisante.

La demande de brevet US 2002/0107329 (Ding et al.) décrit génériquement des mélanges comprenant un polymère du propylène modifié avec des groupes acides ou anhydrides neutralisés par un sel métallique (greffés ou copolymérisés) et un polymère de l'éthylène greffé avec des groupes acides ou anhydrides également neutralisés par un sel métallique (greffés ou copolymérisés). De multiples modes de réalisation y sont envisagés. Notamment, selon l'un deux, le mélange susmentionné peut en outre comprendre une polyoléfine, en particulier un polymère du propylène non modifié (section [0030]). Selon un autre, le mélange susmentionné peut en outre comprendre jusqu'à 40 parties en poids d'un agent modificateur de résistance aux chocs élastomérique choisis parmi les copolymères de l'éthylène et d'une α -monoléfine [sections 0077 et 0083]. Selon Ding et al., les mélanges en cause présentent à la fois une excellente résistance à la griffe et à l'impact ; par contre, Ding et al. ne fournissent aucun enseignement quant à l'adhérence sur support des mêmes mélanges.

La présente invention a pour objet une composition polymérique contenant une polyoléfine non fonctionnalisée et une polyoléfine greffée qui présente de nombreux avantages, en particulier une adhérence améliorée, par rapport aux compositions contenant une polyoléfine non fonctionnalisée et une polyoléfine greffée de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne une composition polymérique contenant

- plus de 50% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'une polyoléfine non fonctionnalisée (PO1), et

- 3 -

- plus de 0,5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'au moins une polyoléfine contenant des greffons carboxyles [polyoléfine (POg)], fonctionnalisée par greffage à l'aide d'au moins un agent de greffage choisi parmi les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, leurs anhydrides et leurs sels métalliques, dont au moins une partie des greffons carboxyles est neutralisée par un métal, éventuellement par la neutralisation, concomitante et/ou postérieure au greffage, des greffons carboxyles par au moins une base métallique, et qui a été synthétisée à partir d'une polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) dont au moins 0,5% et au plus 50% en poids des unités récurrentes sont dérivées d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

Une polyoléfine non fonctionnalisée, au sens de la présente invention, est une polyoléfine exempte de groupe fonctionnel, de quelque nature que ce soit, sous quelque forme que ce soit (e.a. le groupe fonctionnel peut être copolymérisé ou greffé) ; une polyoléfine non fonctionnalisée, au sens de la présente invention, est notamment exempte d'unités récurrentes dérivées d'un comonomère éthyléniquement insaturé présentant au moins un groupement fonctionnel comme les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, leurs sels métalliques et leurs esters, ou les esters vinyliques ; elle est également exempte de groupes fonctionnels greffés à l'aide d'agents de greffages tels les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, leurs anhydrides, leurs sels métalliques et leurs esters.

Par polyoléfine, on entend désigner un polymère dont plus de 50% en poids des unités récurrentes sont dérivées d'au moins une oléfine.

« Oléfine » entend ici désigner une monooléfine. L'oléfine peut notamment être ramifiée ou linéaire. A titre d'exemple d'oléfines linéaires, on peut citer l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 1-heptène, le 1-octène, le 1-nonène et le 1-décène.

La polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) est de préférence un polymère dont plus de 50% en poids des unités récurrentes sont dérivées d'une même oléfine (O1).

L'oléfine (O1) est de préférence linéaire.

L'oléfine (O1) contient de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 2 à 6 atomes de carbone, et de manière tout particulièrement préférée de 2 à 4 atomes de carbone. D'excellents résultats ont été obtenus lorsque (O1) était le propylène.

- 4 -

La polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) peut notamment être un homopolymère ou un copolymère.

Les éventuels comonomères de l'oléfine (O1) sont avantageusement choisis parmi les oléfines linéaires décrites ci-dessus, parmi les dioléfines
5 comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène. De préférence, ils sont choisis parmi les oléfines linéaires ci-dessus.

De préférence au moins 90% en poids, de manière particulièrement
10 préférée au moins 94% en poids et de manière tout particulièrement préférée au moins 97% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) sont dérivées de l'oléfine (O1). De manière plus préférée encore, la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) est un homopolymère.

D'excellents résultats ont été obtenus lorsque la polyoléfine non
15 fonctionnalisée (PO1) était un homopolymère du propylène, comme les homopolymères du propylène ELTEX® P HL.

Par greffons carboxyles, on entend désigner des groupes acides et/ou anhydrides greffés à un polymère, ici en l'occurrence une polyoléfine.

L'agent de greffage peut être un mono- ou un diacide carboxylique
20 monoéthyléniquement insaturé, ou un anhydride ou un sel métallique dérivé de du mono- ou du diacide.

L'agent de greffage comprend de préférence de 3 à 20 atomes de carbone.

L'agent de greffage est de manière particulièrement préférée choisi parmi
25 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique et l'anhydride citraconique. Comme agent de greffage, l'anhydride maléique est tout particulièrement préféré.

La quantité des greffons carboxyles, rapportée au poids de la polyoléfine (POg), est avantageusement supérieure à 0,01% en poids, de préférence
30 supérieure à 0,02% en poids, et de manière particulièrement préférée supérieure à 0,03% en poids. En outre, cette quantité est avantageusement inférieure ou égale à 2,0% en poids, préférentiellement à 1,5% en poids, et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 1,0% en poids.

Le greffage des greffons carboxyles est avantageusement initié par un
35 agent générateur de radicaux. A titre d'exemples d'agents générateurs de radicaux, on peut citer notamment le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-

- 5 -

butylperoxyisopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) a permis de synthétiser des polyoléfines greffées qui ont donné de bons résultats concernant les différents aspects de la présente invention.

La polyoléfine (POg) contient avantageusement peu d'agent de greffage libre (non greffé), typiquement une quantité inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure à 400 ppm et de manière particulièrement préférée à 200 ppm. A cet effet, la polyoléfine (POg) a avantageusement été épurée en agent de greffage libre, de préférence par entraînement à l'acétone, par stripping à l'air chaud, par stripping à la vapeur d'eau, par stripping avec un gaz inerte ou encore par dégazage.

Comme indiqué auparavant, au moins une partie des greffons carboxyles contenus dans la polyoléfine (POg) est neutralisée par un métal.

La neutralisation des greffons carboxyles peut être obtenue notamment (i) à l'aide d'un agent de greffage choisi parmi les sels métalliques des acides carboxyliques (comme le maléate disodique, l'acrylate de sodium ou l'acétate de zinc), ou (ii) par la neutralisation, concomitante et/ou postérieure au greffage, des greffons carboxyles (issus, le cas échéant, d'un agent de greffage choisi parmi les acides carboxyliques et leurs anhydrides) par au moins une base métallique. La neutralisation des greffons carboxyles est de préférence obtenue par la voie (ii).

La base métallique peut être un sel inorganique, un sel organique ou encore un mélange d'un sel organique et d'un sel inorganique.

Le sel inorganique, qu'il soit utilisé seul ou en mélange, est de préférence un hydroxyde, un carbonate, un bicarbonate, un phosphate ou un monohydrogénophosphate d'un métal alcalin. Le carbonate de sodium est particulièrement préféré.

Le sel organique, qu'il soit utilisé seul ou en mélange, est de préférence un carboxylate ou un mono- ou polyhydroxycarboxylate d'un métal, lequel peut être notamment un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un métal de la famille IIIa du tableau périodique des éléments ou un métal de transition. De manière particulièrement préférée, le sel organique est un carboxylate d'un métal de transition ou un mono- ou polyhydroxycarboxylate d'un métal alcalin. De manière tout particulièrement préférée, le sel organique est choisi parmi le lactate de sodium et l'acétate de zinc.

- 6 -

La base métallique est de préférence un sel organique ou un mélange d'un sel organique et d'un sel inorganique. De manière particulièrement préférée, la base métallique est un mélange d'un sel organique et d'un sel inorganique. D'excellents résultats ont été obtenus en utilisant comme base métallique soit un
5 mélange de lactate de sodium et de carbonate de sodium, soit un mélange d'acétate de zinc et de carbonate de sodium.

La base métallique est utilisée en une quantité de préférence supérieure à 0,5 équivalent molaire par rapport au nombre de greffons carboxyles de la polyoléfine (POg). Par ailleurs, l'agent neutralisant est utilisé en une quantité de
10 préférence inférieure à 3 éq.mol. par rapport au nombre de greffons carboxyles de la polyoléfine (POg).

La polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) est de préférence un polymère dont plus de 50% en poids des unités récurrentes sont dérivées d'une même oléfine (O2).

15 L'oléfine (O2) est de préférence linéaire.

L'oléfine (O2) contient de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée de 2 à 6 atomes de carbone, et de manière tout particulièrement préférée de 2 à 4 atomes de carbone. D'excellents résultats ont été obtenus lorsque l'oléfine (O2) était le propylène.

20 La polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) peut notamment être un homopolymère ou un copolymère.

Les éventuels comonomères de l'oléfine (O2) sont avantageusement choisis parmi les oléfines linéaires décrites ci-dessus, parmi les dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le
25 dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène. De préférence, ils sont choisis parmi les oléfines linéaires ci-dessus. Il est particulièrement préféré que le comonomère éventuel de l'oléfine (O2) soit l'éthylène, pour autant bien entendu que l'oléfine (O2) diffère elle-même de l'éthylène ; dans le cas particulier où l'oléfine (O2) est
30 l'éthylène, il est particulièrement préféré que le comonomère éventuel de l'oléfine (O2) soit le propylène ou le 1-butène.

De préférence au moins 80% en poids, de manière particulièrement préférée au moins 90% en poids et de manière tout particulièrement préférée au moins 94% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2)
35 sont dérivées de l'oléfine (O2).

- 7 -

Avantageusement au plus 99% en poids, et de préférence au plus 98% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées de l'oléfine (O2).

La polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) est avantageusement autre qu'un
5 élastomère, et de préférence autre qu'un agent modificateur de résistance aux chocs.

D'excellents résultats ont été obtenus lorsque la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) était un copolymère statistique du propylène et de l'éthylène (c.-à-d. un copolymère statistique composé d'unités récurrentes
10 dérivées de l'éthylène et du propylène), comprenant au moins 94% en poids et au plus 98% en poids d'unités récurrentes dérivées du propylène.

De préférence au moins 1% en poids et de manière particulièrement préférée au moins 2% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées d'au moins un monomère éthyléniquement
15 insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

De préférence au plus 20% en poids, de manière particulièrement préférée au plus 10% en poids, et de manière tout particulièrement préférée au plus 6% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont
20 dérivées d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

Avantageusement, les polyoléfines non fonctionnalisées (PO1) et (PO2) présentent chacune un point de fusion.

De préférence, les polyoléfines non fonctionnalisées (PO1) et (PO2) présentent chacune un point de fusion et leurs enthalpies de fusion respectives
25 diffèrent d'une quantité supérieure à 10 J/g.

De manière particulièrement préférée, les polyoléfines non fonctionnalisées (PO1) et (PO2) présentent chacune un point de fusion et leurs
30 enthalpies de fusion respectives diffèrent d'une quantité comprise entre 10 et 100 J/g.

De manière tout particulièrement préférée, les polyoléfines non fonctionnalisées (PO1) et (PO2) présentent chacune un point de fusion et leurs enthalpies de fusion respectives diffèrent d'une quantité comprise entre 25 et
35 75 J/g.

- 8 -

L'enthalpie de fusion est avantageusement déterminée par calorimétrie thermique différentielle, au 2^{ème} chauffage et avec une vitesse de balayage de 10°C/min lors du chauffage et de 20°C/min lors du refroidissement intermédiaire [l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à
5 une température supérieure à sa température de fusion, à la vitesse de 10°C/min (1^{er} chauffage) ; ensuite, il est refroidi à la vitesse de 20°C/min jusqu'à la température ambiante ; enfin, il est à nouveau chauffé depuis la température ambiante jusqu'à une température supérieure à sa température de fusion à la vitesse de 10°C/min (2^{ème} chauffage)].

10 De la manière la plus préférée, les polyoléfines non fonctionnalisées (PO1) et (PO2) présentent chacune un point de fusion et leurs enthalpies de fusion respectives diffèrent d'une quantité comprise entre 30 et 60 J/g.

Le poids de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1), rapporté au poids total de la composition, est avantageusement supérieur ou égal à 80%, de
15 préférence supérieur ou égal à 90% et de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 93%.

Le poids de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1), rapporté au poids total de la composition, est avantageusement inférieur ou égal à 99%, de
20 préférence inférieur ou égal à 98% et de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 97%.

Le poids de la polyoléfine (POg), rapporté au poids total de la composition, vaut avantageusement au plus 20%, de préférence au plus 10% et de manière particulièrement préférée au plus 7 %.

25 Le poids de la polyoléfine (POg), rapporté au poids total de la composition, vaut avantageusement au moins 1%, de préférence au moins 2% et de manière particulièrement préférée au moins 3%.

La composition selon l'invention peut être préparée par tout procédé connu, notamment les procédés en solution, les procédés se déroulant dans un malaxeur, par exemple un malaxeur BRABENDER®, et les procédés se
30 déroulant en extrudeuse, par exemple une extrudeuse PRISM®. De bons résultats sont habituellement obtenus si les compositions selon l'invention sont préparées par un procédé se déroulant en extrudeuse.

La composition selon l'invention peut éventuellement contenir en outre des additifs usuels des compositions polyoléfiniques, en une quantité allant
35 avantageusement jusqu'à 40% en poids, de préférence jusqu'à 10% en poids, et

- 9 -

de manière particulièrement préférée jusqu'à 5% en poids, rapporté au poids total de la composition.

A titre d'exemples de tels additifs usuels, on peut citer les antioxydants tels que les phénols encombrés stériquement, les lubrifiants, les matières de charge,
5 les colorants, les agents nucléants, les agents anti-UV, les agents antiacides comme le stéarate de calcium, les agents désactivateurs de métaux et les agents antistatiques.

La composition selon l'invention est avantageusement exempte de polymère autre que les polyoléfines (PO1) et (POg).

10 La composition selon la présente invention présente un niveau global de propriétés nettement amélioré par rapport à celui des compositions contenant une polyoléfine non fonctionnalisée et une polyoléfine greffée de l'art antérieur. Les propriétés de surface sont particulièrement améliorées. Ainsi, la composition selon la présente invention présente des propriétés adhésives supérieures à celles
15 des compositions contenant une polyoléfine non fonctionnalisée et une polyoléfine greffée de l'art antérieur.

La présente invention a également pour objet un article comprenant une composition polymérique qui présente de nombreux avantages par rapport aux articles comprenant une composition contenant une polyoléfine non
20 fonctionnalisée et une polyoléfine greffée de l'art antérieur, sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un article comprenant la composition conforme à l'invention, telle que décrite précédemment.

L'article selon l'invention peut être choisi notamment parmi les tubes, les
25 films et les feuilles, les fibres et les mousses faits en la composition.

L'article selon l'invention peut être également notamment une pièce d'un véhicule automoteur sélectionnée parmi les réservoirs à carburant, les tubulures à carburant, les pare-chocs et les tableaux de bord.

L'article selon l'invention peut aussi être notamment un substrat revêtu de
30 la composition telle que décrite précédemment. Le substrat peut être par exemple choisi parmi les feuilles de papier, les feuilles et les plaques métalliques, les surfaces et les fibres textiles, les fibres organiques et les fibres inorganiques, et les produits alimentaires.

L'article selon l'invention est de préférence un substrat revêtu de la
35 composition telle que décrite précédemment.

- 10 -

L'article conforme à l'invention présente de nombreux avantages. En particulier, dans le cas du substrat revêtu de la composition, l'adhérence de la composition sur le substrat est en général excellente, en progrès important par rapport à celle des articles de l'art antérieur.

5 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1 : préparation d'une polyoléfine greffée anhydride maléique à base d'un copolymère statistique du propylène (PP), neutralisée au lactate de sodium (POgl)

10 On a utilisé comme réactif (a) une résine PRIEX[®] 25097, un copolymère statistique du polypropylène modifié chimiquement par SOLVAY.

Le copolymère statistique du PP sur laquelle SOLVAY a effectué la modification chimique est un copolymère statistique composé de 95 à 98% en poids d'unités récurrentes dérivées du propylène et de 2 à 5 % en poids d'unités
15 récurrentes dérivées de l'éthylène, commercialisé par BP sous le nom ELTEX[®] P KS. Il présente une température de fusion de 132°C et une enthalpie de fusion de 66 J/g.

La modification chimique qui a été effectuée par SOLVAY sur le copolymère statistique du PP susmentionné a consisté en un greffage avec de
20 l'anhydride maléique à raison de 0,50 % en poids.

La résine PRIEX[®] 25097 avait une masse moléculaire moyenne en poids de 50000.

On a également utilisé comme réactifs :

(b) du lactate de sodium à titre d'agent neutralisant (lactate de sodium :
25 mélange de D- et L-isomère de chez ACROS : 256.4 ml de solution à 60 % en poids par litre de solution aqueuse), à raison de 5 équ.mol

(c) du carbonate disodique à raison de 2 équ.mol. , sous forme d'une solution aqueuse à 200 g/l.

On a fait réagir (a), (b) et (c) dans une extrudeuse CLEXTRAL modèle
30 BC 21, qui est une extrudeuse double vis co-rotative de diamètre 25 mm et de longueur 1000 mm (L/D = 40).

Le fourreau de cette extrudeuse est constitué de 10 zones (Z1 à Z10) indépendantes ainsi que d'une convergence et d'une filière. La vitesse des vis était de 200 tr/min. Le débit d'alimentation était de 10 kg/h. Le profil de
35 température était le suivant : Z1 (alimentation de la résine): 70 °C ; Z2 : 170 °C ; Z3 (fusion) et Z4 : 200 °C ; Z5 à Z8 (réaction, dégazage à pression

- 11 -

atmosphérique, réaction, dégazage sous vide à une consigne de 2 mbar): 240 °C ; Z9 : 230 °C ; Z10 : 220 °C ; convergence et filière : 220 °C.

On a utilisé des injecteurs haute pression pour l'injection en Z4 du lactate de sodium, et en Z7 du carbonate disodique.

5 On a ainsi obtenu une polyoléfine greffée anhydride maléique à base d'un copolymère statistique du PP, neutralisée au lactate de sodium [résine (POg1)], dont le MFI (2,16 kg, 230°C) valait 1,6 g / 10 min. La résine (POg1) possédait une teneur en sodium de 6,1 g/kg et sa température de fusion était de 135°C.

10 **Exemple 2** : préparation d'une polyoléfine greffée anhydride maléique à base d'un homopolymère du propylène (PP), neutralisée au lactate de sodium (POg2)

On a utilisé comme réactif (a') une résine PRIEX® 20093, un homopolymère du polypropylène modifié chimiquement par SOLVAY.

15 L'homopolymère du PP sur laquelle SOLVAY a effectué la modification chimique est commercialisé par BP sous le nom ELTEX® P HL. Il présente une température de fusion de 163°C et une enthalpie de fusion de 111 J/g.

La modification chimique qui a été effectuée par SOLVAY sur l'homopolymère du PP susmentionné a consisté en un greffage avec de l'anhydride maléique à raison de 0,26 % en poids.

20 La résine PRIEX® 20093 avait une masse moléculaire moyenne en poids de 75000.

On a également utilisé comme réactifs (b) et (c), tels que définis à l'exemple 1 (nature, quantité, conditionnement).

25 On a fait réagir (a'), (b) et (c) dans l'extrudeuse CLEXTRAL modèle BC 21, dans des conditions opératoires en tous points identiques à celles utilisées pour l'exemple 1.

On a ainsi obtenu une polyoléfine greffée anhydride maléique à base d'un homopolymère du PP, neutralisée au lactate de sodium (résine POg2), dont le MFI (2,16 kg, 230°C) valait 1,4 g / 10 min. La résine (POg2) possédait une teneur en sodium de 3,1 g/kg et sa température de fusion était de 165°C.

30 **Exemple 3** : préparation de compositions de référence (non conformes à l'invention)

Composition (CR1) : composition à base d'un copolymère statistique du PP. On a utilisé pour première composition de référence, ci-après composition (CR1), une composition ELTEX® P KS, commercialisée par BP à l'état de granules stabilisées. Cette composition est composée de (i) plus de 99,5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'un copolymère statistique

35

- 12 -

composé de 95 à 98% en poids d'unités récurrentes dérivées du propylène et de 2 à 5 % en poids d'unités récurrentes dérivées de l'éthylène et (ii) moins de 0,5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'un agent stabilisant phénol encombré stériquement.

5 Composition (CR2) : composition à base d'un homopolymère du PP.

On a utilisé pour seconde composition de référence, ci-après composition (CR2), une composition ELTEX[®] P HL, commercialisée par BP à l'état de granules stabilisées. Cette composition est composée de (i) plus de 99,5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'un homopolymère du propylène et
10 (ii) moins de 0,5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'un agent stabilisant phénol encombré stériquement.

Composition (CR3) : composition à base d'un copolymère statistique du PP et d'un copolymère statistique du PP greffé anhydride maléique, neutralisé au lactate de sodium. On a préparé une troisième composition de référence, ci-après
15 composition (CR3), composée de 95% en poids de la composition (CR1) et de 5% en poids de la résine (POg1) synthétisée à l'exemple 1.

A cet effet, on a utilisé une extrudeuse PRISM[®] double vis co-rotative de diamètre 15 mm et de longueur 24 cm (soit un rapport longueur sur diamètre de 16), dont le fourreau est constitué de 2 zones indépendantes (Z1 et Z2) ainsi
20 que d'une convergence et d'une filière à trou. On a appliqué une vitesse des vis de 200 tr/min, un débit de 2 kg/h et le profil de température était le suivant : Z1 (zone d'alimentation) : 230°C ; Z2 : 230°C ; convergence et filière : 230°C.

Composition (CR4) : composition à base d'un homopolymère du PP et d'un homopolymère du PP greffé anhydride maléique, neutralisé au lactate de sodium. On a préparé une quatrième composition de référence, ci-après
25 composition (CR4), composée de 95% en poids de la composition (CR2) et de 5% en poids de la résine (POg2) synthétisée à l'exemple 2.

A cet effet, on a utilisé le même équipement et les mêmes conditions opératoires que ceux utilisés pour la préparation de la composition (CR3).

30 Exemple 4 : préparation d'une composition conforme à l'invention.

Composition (CI5) : composition à base d'un homopolymère du PP et d'un copolymère statistique du PP greffé anhydride maléique, neutralisé au lactate de sodium.

On a préparé une composition conforme à l'invention, ci-après
35 composition (CI5), composée de 95% en poids de la composition (CR2) et de 5% en poids de la résine (POg1) synthétisée à l'exemple 1.

- 13 -

A cet effet, on a utilisé le même équipement et les mêmes conditions opératoires que ceux utilisés pour la préparation de la composition (CR3).

Exemple 5 : tests pour évaluer la cohésion et l'adhérence sur une plaque en acier traitée dans un bain sulfochromique.

5 Ces tests ont été effectués selon la norme NF T 76-104.

Les éprouvettes de cisaillement ont été préparées par pressage, à une température de 230°C et sous une pression de 20 bars entre deux plaques en acier préalablement immergées pendant 10 minutes dans un bain sulfochromique.

10 On a déterminé la contrainte à la rupture (τ_R) des éprouvettes de cisaillement dans un test de cisaillement effectué à l'aide d'une machine MTS 50LP équipée d'un capteur de 50 kN.

On a obtenu les résultats suivants :

| | τ_R (MPa) |
|--|----------------|
| Composition (CR1) : Composition à base d'un copolymère statistique du PP | 2 |
| Composition (CR2) : Composition à base d'un homopolymère du PP | 2 |
| Composition (CR3) : composition à base d'un copolymère statistique du PP et d'un copolymère statistique du PP greffé anhydride maléique, neutralisé au lactate de sodium | 7 |
| Composition (CR4) : composition à base d'un homopolymère du PP et d'un homopolymère du PP greffé anhydride maléique, neutralisé au lactate de sodium | 7 |
| Composition (CI5) : composition à base d'un homopolymère du PP et d'un copolymère statistique du PP greffé anhydride maléique, neutralisé au lactate de sodium | 10 |

15 On a constaté que la composition (CI5), qui était à base d'une polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) et d'un ionomère d'une polyoléfine greffée formée à partir d'une polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) différente de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1), en ce sens que ladite polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) comprenait de 2 à 5 % en poids d'unités récurrentes dérivées de l'éthylène alors que (PO1) était composé uniquement d'unités récurrentes dérivées du propylène, présentait des propriétés adhésives supérieures notamment à la

20 composition (CR4), qui était à base de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) et d'un ionomère d'une polyoléfine greffée formée à partir de la même polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

REVENDICATIONS

1 – Composition polymérique contenant

- plus de 50% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'une polyoléfine non fonctionnalisée (PO1), et
- 5 – plus de 0,5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'au moins une polyoléfine contenant des greffons carboxyles [polyoléfine (POg)], fonctionnalisée par greffage à l'aide d'au moins un agent de greffage choisi parmi les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, leurs anhydrides et leurs sels métalliques, dont au moins une partie des greffons
- 10 carboxyles est neutralisée par un métal, éventuellement par la neutralisation, concomitante et/ou postérieure au greffage, des greffons carboxyles par au moins une base métallique, et qui a été synthétisée à partir d'une polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) dont au moins 0,5% et au plus 50% en poids des unités récurrentes sont dérivées d'au moins un monomère éthyléniquement
- 15 insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que plus de 50% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) sont dérivées du propylène.

- 20 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1) est un homopolymère du propylène.

4 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que plus de 50% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées du propylène.

- 25 5 – Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) est un copolymère statistique du propylène et de l'éthylène, comprenant au moins 94% en poids et au plus 98% en poids d'unités récurrentes dérivées du propylène.

- 30 6 – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins 1% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées d'un monomère

- 15 -

éthyléniquement insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

7 – Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'au moins 2% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

8 – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au plus 10% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

9 – Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'au plus 6% en poids des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO2) sont dérivées d'un monomère éthyléniquement insaturé de nature chimique différente de celle des unités récurrentes de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1).

10 – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polyoléfines non fonctionnalisées (PO1) et (PO2) présentent chacune un point de fusion et que leurs enthalpies de fusion respectives diffèrent d'une quantité comprise entre 25 et 75 J/g.

11 – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le poids de la polyoléfine non fonctionnalisée (PO1), rapporté au poids total de la composition, est supérieur ou égal à 80%.

12 – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le poids de la polyoléfine (POg), rapporté au poids total de la composition, vaut au plus 10%.

13 – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre jusqu'à 5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'additifs usuels des compositions polyoléfiniques, comme les antioxydants, les lubrifiants, les matières de charge, les colorants, les agents nucléants, les agents anti-UV, les agents antiacides, les agents désactivateurs de métaux et les agents antistatiques.

- 16 -

14 – Article comprenant la composition selon l’une quelconque des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/10 C08L51/06 C08L23/12 C09J123/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 2002/107329 A1 (DING ET AL.) 8 August 2002 (2002-08-08) | 1-9, 11-14 |
| Y | the whole document | 1-14 |
| Y | WO 02/36651 A (SCHAUDER JEAN ROCH ; DATTA SUDHIN (US); EXXONMOBIL CHEMICAL COMPANY IN) 10 May 2002 (2002-05-10) | 1-14 |
| Y | the whole document | |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0174, no. 58 (C-1100), 20 August 1993 (1993-08-20) & JP 05 105790 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 27 April 1993 (1993-04-27) | 1-14 |
| A | abstract | |
| A | US 4 371 583 A (NELSON WAYNE F) 1 February 1983 (1983-02-01) | 1-14 |
| | the whole document | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2005

Date of mailing of the international search report

28/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Droghetti, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2004/052364

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2002107329 | A1 | 08-08-2002 | US 6403721 B1 | 11-06-2002 |
| | | | CA 2475350 A1 | 21-08-2003 |
| | | | EP 1474476 A1 | 10-11-2004 |
| | | | WO 03068858 A1 | 21-08-2003 |
| | | | US 2003204019 A1 | 30-10-2003 |
| | | | US 2003207984 A1 | 06-11-2003 |
| | | | AU 7173801 A | 15-04-2002 |
| | | | WO 0228957 A1 | 11-04-2002 |
| WO 0236651 | A | 10-05-2002 | AU 1536702 A | 15-05-2002 |
| | | | EP 1330479 A1 | 30-07-2003 |
| | | | WO 0236651 A1 | 10-05-2002 |
| JP 05105790 | A | 27-04-1993 | NONE | |
| US 4371583 | A | 01-02-1983 | AU 549328 B2 | 23-01-1986 |
| | | | AU 8322482 A | 11-11-1982 |
| | | | BE 893069 A1 | 04-11-1982 |
| | | | CA 1182938 A1 | 19-02-1985 |
| | | | DE 3216279 A1 | 17-02-1983 |
| | | | DE 3250051 C2 | 17-02-1994 |
| | | | ES 8308343 A1 | 16-11-1983 |
| | | | FR 2504931 A1 | 05-11-1982 |
| | | | GB 2097803 A ,B | 10-11-1982 |
| | | | IT 1152112 B | 31-12-1986 |
| | | | JP 1769879 C | 30-06-1993 |
| | | | JP 4053896 B | 27-08-1992 |
| | | | JP 57190034 A | 22-11-1982 |
| | | | JP 2276845 A | 13-11-1990 |
| | | | JP 4050342 B | 14-08-1992 |
| | | | MX 160944 A | 25-06-1990 |
| | | | SE 453597 B | 15-02-1988 |
| | | | SE 8202766 A | 05-11-1982 |
| | | | US 4438162 A | 20-03-1984 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/EP2004/052364

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08L23/10 C08L51/06 C08L23/12 C09J123/02 | | |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08L C09J | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | US 2002/107329 A1 (DING ET AL.) 8 août 2002 (2002-08-08) | 1-9, 11-14 |
| Y | le document en entier ----- | 1-14 |
| Y | WO 02/36651 A (SCHAUDER JEAN ROCH ; DATTA SUDHIN (US); EXXONMOBIL CHEMICAL COMPANY IN) 10 mai 2002 (2002-05-10) le document en entier ----- | 1-14 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0174, no. 58 (C-1100), 20 août 1993 (1993-08-20) & JP 05 105790 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 27 avril 1993 (1993-04-27) abrégé ----- | 1-14 |
| A | US 4 371 583 A (NELSON WAYNE F) 1 février 1983 (1983-02-01) le document en entier ----- | 1-14 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div> | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20 janvier 2005</div> | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">28/01/2005</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Droghetti, A</div> |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP2004/052364

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 2002107329 | A1 | 08-08-2002 | US 6403721 B1 | 11-06-2002 |
| | | | CA 2475350 A1 | 21-08-2003 |
| | | | EP 1474476 A1 | 10-11-2004 |
| | | | WO 03068858 A1 | 21-08-2003 |
| | | | US 2003204019 A1 | 30-10-2003 |
| | | | US 2003207984 A1 | 06-11-2003 |
| | | | AU 7173801 A | 15-04-2002 |
| | | | WO 0228957 A1 | 11-04-2002 |
| WO 0236651 | A | 10-05-2002 | AU 1536702 A | 15-05-2002 |
| | | | EP 1330479 A1 | 30-07-2003 |
| | | | WO 0236651 A1 | 10-05-2002 |
| JP 05105790 | A | 27-04-1993 | AUCUN | |
| US 4371583 | A | 01-02-1983 | AU 549328 B2 | 23-01-1986 |
| | | | AU 8322482 A | 11-11-1982 |
| | | | BE 893069 A1 | 04-11-1982 |
| | | | CA 1182938 A1 | 19-02-1985 |
| | | | DE 3216279 A1 | 17-02-1983 |
| | | | DE 3250051 C2 | 17-02-1994 |
| | | | ES 8308343 A1 | 16-11-1983 |
| | | | FR 2504931 A1 | 05-11-1982 |
| | | | GB 2097803 A , B | 10-11-1982 |
| | | | IT 1152112 B | 31-12-1986 |
| | | | JP 1769879 C | 30-06-1993 |
| | | | JP 4053896 B | 27-08-1992 |
| | | | JP 57190034 A | 22-11-1982 |
| | | | JP 2276845 A | 13-11-1990 |
| | | | JP 4050342 B | 14-08-1992 |
| | | | MX 160944 A | 25-06-1990 |
| | | | SE 453597 B | 15-02-1988 |
| | | | SE 8202766 A | 05-11-1982 |
| | | | US 4438162 A | 20-03-1984 |